

Rapport de la deuxième tâche

LFSAB1503

Groupe 1246

10 décembre 2014

Table des matières

1	Introduction	3
2	Conception détaillée de la dernière étape du procédé	3
2.1	Historique et prévisions	3
2.2	Analyse paramétrique avec MATLAB	3
2.2.1	Réinjection	3
2.2.2	Température et pression	5
2.2.3	Optimisation	6
2.3	Analyse paramétrique avec ASPEN+	6
2.4	Comparaison des deux analyses	6
3	Conclusion	7

1 Introduction

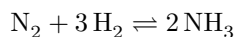
Jusqu'à présent, nous avons exploré le procédé de production d'ammoniac de manière très globale, mais nous ne nous sommes pas encore vraiment penchés sur la synthèse d'ammoniac en elle-même. Cette étape n'est pas des moindres, et elle nécessite une analyse en profondeur. Cette section présente un rapide historique du procédé utilisé, met en avant les contraintes thermodynamiques, et survole brièvement ce qui concerne la cinétique de réaction. Deux études paramétriques réalisées sont également présentées et comparées.

2 Conception détaillée de la dernière étape du procédé

2.1 Historique et prévisions

Historique Lorsque la réaction de production d'ammoniac prend place, la quantité d'ammoniac produite est relativement faible. Nous observons que tous les réactifs ne sont pas transformés en produits ; cette réaction est dite "incomplète". Le monde de l'industrie cherche depuis quelques temps à améliorer ce procédé pour obtenir un plus haut rendement. FRITZ HABER et CARL BOSH ont trouvé une solution : en travaillant à haute température, à haute pression, et au moyen d'un catalyseur, HABER a réussi à faire en sorte que la réaction se passe plus facilement. Il a également eu l'idée de recycler les réactifs après avoir séparé l'ammoniac formé. BOSH, quant à lui, a développé des méthodes de production et un équipement pour travailler à haute pression. Aujourd'hui, le procédé dit "HABER-BOSH" est encore d'application. C'est ce procédé que nous allons examiner plus en profondeur.

Prévisions La réaction de production d'ammoniac que nous allons considérer s'écrit comme suit :



Cette réaction est exothermique. Grâce à cela et au principe de LE CHATELIER, nous pouvons déjà supposer que lorsque la température diminue, le rendement augmente. Nous remarquons également que le nombre de moles de gaz diminue de 4 à 1. En vertu du principe de LE CHATELIER nous pouvons encore prévoir un plus grand rendement lors d'une augmentation de pression. Afin de vérifier ces prévisions, nous avons effectué une étude paramétrique sur l'influence de la température et de la pression de sortie du réacteur de synthèse d'ammoniac, au moyen de notre outil de gestion.

2.2 Analyse paramétrique avec MATLAB

2.2.1 Réinjection

Le procédé HABER-BOSH consiste à réinjecter une certaine quantité des réactifs n'ayant pas réagi à l'entrée du réacteur. Ces réactifs sont d'abord séparés de l'ammoniac, pour être ensuite purgés et finalement réinjectés dans le système. Le raisonnement qui suit donne la solution analytique d'une telle réinjection. Nous conseillons vivement de vous reporter à la figure 1 pour une meilleure compréhension des mises en équations.

Introduisons de nouvelles notations pour y voir plus clair. Le Tableau 1 illustre la réaction incomplète prenant place dans le réacteur en prenant en compte le fait que les réactifs sont introduits de manière stoechiométrique. Notons que, étant donné que le flux de NH_3 produit est un paramètre, le degré d'avancement ξ de notre réaction n'est déjà plus une inconnue : $2\xi = F_{\text{mol},\text{NH}_{3,\text{out}}}$. Il apparaît que le nombre total de gaz en réaction vaut $4X - 2\xi + Y$.

En tenant compte de la réinjection, nous pouvons exprimer ce qui rentre dans le réacteur. Les équations suivantes ont été obtenues à l'aide de la Figure 1. Dans la suite de notre raisonnement, nous chercherons à trouver une expression des flux molaires des différents réactifs. Notons que μ est le pourcentage de purge, un paramètre que nous poserons.

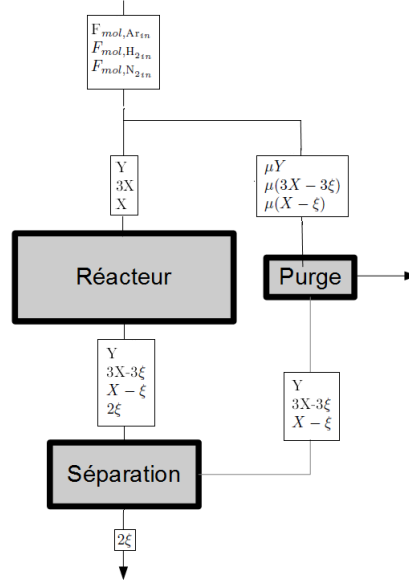


FIGURE 1 – Aperçu des flux dans la dernière étape du procédé

	N_2	$+$	3H_2	$\rightarrow 2 \text{NH}_3$
n_i	X		$3X$	0
n_f	$X - \xi$		$3X - 3\xi$	2ξ

TABLE 1 – Tableau d’avancement de la synthèse de l’ammoniac

$$\begin{cases} F_{mol,Ar_{in}} + \mu Y = Y & (1) \\ F_{mol,N_{2in}} + \mu(X - \xi) = X & (2) \\ F_{mol,H_{2in}} + \mu(3X - 3\xi) = 3X & (3) \end{cases}$$

À partir du tableau 1 et de quelques simplifications, nous sommes en mesure d’exprimer la constante d’équilibre $K(T)$. Dans cette expression, p représente la pression dans le réacteur de synthèse. C’est bien entendu un paramètre. Nous le ferons varier dans la sous-section suivante, afin de voir son effet sur le rendement de réaction.

$$K(T) = \left(\frac{4\xi^2 \cdot (4X - 2\xi + Y)^2}{(3X - 3\xi)^3 \cdot (X - \xi) \cdot p^2} \right)$$

Il ne nous reste plus qu’à exprimer Y en fonction de X , et nous serons capables de trouver une solution pour X ; la solution pour les différents flux molaires en découlera alors aisément. Pour ce faire, nous réutiliserons les équations présentées ci-dessus, mais également le fait que l’air est composé de 0.01% d’Ar, de 0.21% d’O₂ et de 0.78% de N₂, ayant pour conséquence que $F_{mol,Ar_{in}} = \frac{1}{78} F_{mol,N_{2in}}$. Nous savons que :

$$\begin{aligned}
F_{mol,Ar_{in}} &= F_{mol,Ar_{out}} \\
&= (1 - \mu) \cdot Y \\
\Leftrightarrow Y &= \frac{F_{mol,Ar_{in}}}{(1 - \mu)} \\
&= \frac{\frac{1}{78} F_{mol,N_{2in}}}{(1 - \mu)} \\
&= \frac{X - \mu(X - \xi)}{78(1 - \mu)} \quad \text{par l'équation 2}
\end{aligned}$$

Nous obtenons finalement un système de 4 équations à 4 inconnues, résoluble à l'aide de MATLAB.

$$\begin{cases}
F_{mol,Ar_{in}} + \mu \frac{X - \mu(X - \xi)}{78(1 - \mu)} = \frac{X - \mu(X - \xi)}{78(1 - \mu)} & (4) \\
F_{mol,N_{2in}} + \mu(X - \xi) = X & (5) \\
F_{mol,H_{2in}} + \mu(3X - 3\xi) = 3X & (6) \\
K(T) = \left(\frac{4\xi^2 \cdot (4X - 2\xi + \frac{X - \mu(X - \xi)}{78(1 - \mu)})^2}{(3X - 3\xi)^3 \cdot (X - \xi) \cdot p^2} \right) & (7)
\end{cases}$$

Une autre solution aurait été d'effectuer un boucle sur MATLAB utilisant la récursion en réinjectant à chaque fois une partie des produits au début de la boucle. Nous avons écrit un code mettant cette technique en pratique, même si il est d'une complexité plus élevée que celui découlant des équations ci-dessus. Ce code est disponible en Annexes. Nous obtenons des résultats très similaires à ceux obtenus avec la solution analytique.

2.2.2 Température et pression

Maintenant que nous avons obtenus les équations en prenant compte la réinjection, nous sommes en mesure d'effectuer l'analyse paramétrique demandée. Cette sous-section se penche sur l'effet de la température du réacteur T et la pression p dans ce même réacteur. Nous ne présenterons pas ici l'effet du pourcentage de purge, étant donné que nous l'avons testé avec ASPEN+. Voici deux graphes reprenant les résultats de notre outil de gestion MATLAB.

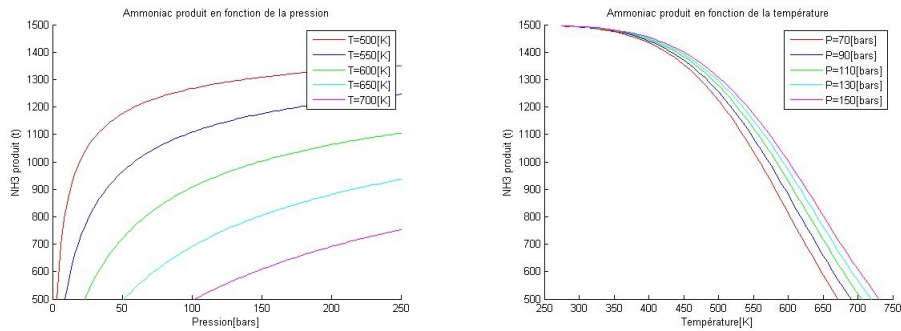


FIGURE 2 – Quantité d'ammoniac produite en fonction de la température et de la pression.

Les résultats obtenus concordent avec nos prédictions : une augmentation de pression induit une augmentation de production d'ammoniac ; tandis qu'une augmentation de température induit une diminution de production.

Notons que nous avons seulement considéré les contraintes thermodynamiques, sans nous préoccuper des contraintes cinétiques. Or, ces contraintes cinétiques ont déterminé nos choix de gamme de pression et de température. Nous nous devons donc d'y apporter quelques explications supplémentaires.

La réaction de production d'ammoniac doit se faire à l'aide d'un catalyseur. Ce catalyseur contient généralement de l'hydroxyde de potassium KOH, il permet d'accélérer la réaction, et il a besoin d'une température minimale de 400 °C pour être efficace. Nous avons cependant commencé l'étude paramétrique à partir de la température ambiante. Nous nous sommes arrêtés à 700 °C pour la clarté des graphes, et parce que la réaction HABER-BOSH se produit généralement à 500 °C. En ce qui concerne la pression, étant donné que la réaction HABER-BOSH se produit généralement entre 100 bar et 1000 bar, nous avons analysé nos résultats dans cette gamme, et nous avons conclu qu'une pression de 250 bar était déjà suffisante pour avoir un bon rendement. Augmenter d'avantage la pression n'est selon nous pas vraiment rentable économiquement parlant.

2.2.3 Optimisation

Nous sommes maintenant en mesure de choisir une température et une pression favorisant la réaction. De par toute la discussion ci-dessus nous conseillerions une température de 500 °C, et une pression aux environs de 200 bar. Mettons encore une fois l'accent sur l'importance de la réinjection des réactifs : nonobstant ce choix de pression et de température optimal, nous ne calculons un rendement sans réinjection que de 25%. Comparé au rendement de 98% avec réinjection, c'est effectivement très peu.

2.3 Analyse paramétrique avec ASPEN+

2.4 Comparaison des deux analyses

3 Conclusion

Finalement, nous pouvons tirer de tout ceci qu'une conversion totale dans le réacteur n'est pas économiquement réalisable, même si nous nous en approchons significativement grâce au procédé HABER-BOSH qui limite les pertes et augmente le rendement.

Références